

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-50378

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 15/00

D 0 6 M 15/72

11/36

23/08

11/83

D 0 6 N 3/00

23/08

A 4 1 D 31/00

5 0 2 Q

D 0 6 N 3/00

D 0 6 M 11/00

G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-204197

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町 1 丁目50番地

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 7 月30日

(72) 発明者 亀丸 賢一

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中川 清

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた透湿防水性能と蓄光性能、再帰反射性能を有した透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維布帛の表面に光反射性物質を5～50重量%含有する樹脂層を乾式コーティング法にて形成後、その上に蓄光性微粉末5～50重量%と屈折率1.7以上、平均球径20～100 μ mの真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有する樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径か、またはこれより薄く形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維布帛の表面に、アルミニウム、銀等の光反射性物質を5～50重量%含有するポリウレタン樹脂主体の合成重合体からなる樹脂層を乾式コーティング法にて形成する第1工程、該樹脂層上に蓄光性微粉末を5～50重量%、屈折率1.7以上、平均球径20～100 μ mの真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有するアクリル樹脂および／またはポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体からなる樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径かまたはこれより薄く形成する第2工程からなることを特徴とする透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透湿防水性能および夜間の蓄光再帰反射性能に優れた雨衣、スポーツ衣料等に用いられる透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、夜間作業の安全性を確保するために、夜間の視認性に優れた再帰性反射材が広く使用されている。この種の再帰性反射材には、ガラスビーズ型とノンビーズ型があるが、ガラスビーズの良好な再帰反射性能を有するガラスビーズ型が主流となっている。ガラスビーズ型には、ガラスビーズが樹脂層に埋没したクロズドタイプと、ガラスビーズの約半分が空气中に露出したオープンタイプとがあり、再帰性反射材に車のヘッドライト等の光が入射したときには優れた反射輝度を呈するが、暗闇等の光の存在がまったくないとき、自ら光ることはないという問題点を有している。これらの再帰性反射材の主用途としては、裏面に粘着剤層等を設けて他物に貼りつけて使用する再帰性反射シートが道路標識類に使用されている一方、裏面に繊維布帛をバックリングして使用する再帰性反射布帛が警察、工事関係者の安全服等に使用されている。

【0003】最近、安全に対する意識の高まりから、透湿防水性素材としてのウィンドブレーカー、スキーウェア等のスポーツ衣料に再帰性反射布帛を縫いつけて使用されはじめており、今後一層の需要増加が予想されているが、縫いつけでは衣料としての一体感に欠け、ファッション上好まれていないのが現状であり、また、縫いつけた部分の風合が硬くなるという問題もあった。一方、蓄光性材料は、例えば、合成樹脂に混入し、成形品の形で衣料品の附属品として、また、ペイント化、インク化し、繊維布帛等にプリント加工を行うことにより、夜間時の危険防止や装飾品等として有用されており、暗闇中では大きな効果を発揮するが、周囲に光の存在があるときは効果を発揮できないという問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の現状

に鑑みて行われたもので、優れた蓄光再帰反射性能と優れた透湿防水性能を有する透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布を製造することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するもので、次の構成よりなるものである。すなわち本発明は「繊維布帛の表面に、アルミニウム、銀等の光反射性物質を5～50重量%含有するポリウレタン樹脂主体の合成重合体からなる樹脂層を乾式コーティング法で形成する第1工程、該樹脂層上に蓄光性微粉末を5～50重量%、屈折率1.7以上、平均球径20～100 μ mの真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有するアクリル樹脂および／またはポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体からなる樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径かまたはこれより薄く形成する第2工程からなることを特徴とする透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法」を要旨とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる繊維布帛としては、ナイロン6やナイロン66で代表されるポリアミド系合成繊維、ポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステル系合成繊維、ポリアクリロニトリル系合成繊維、ポリビニルアルコール系合成繊維、トリアセート等の半合成繊維またはナイロン6／木綿、ポリエチレンテレフタレート／木綿等の混合繊維からなる織物、編物、不織布等を挙げることができる。

【0007】本発明では、上記の繊維布帛に必要な応じて撥水剤処理を施したものをを用いてもよい。これは樹脂溶液の布帛内部への浸透を防ぐための一手段である。この場合の撥水剤としては、パラフィン系撥水剤やポリシロキサン系撥水剤、フッ素系撥水剤等の公知のものでよく、その処理も、一般に行われているパディング法、スプレー法等の公知の方法で行えばよい。特に良好な撥水性を必要とする場合にはフッ素系撥水剤を使用し、例えば、アサヒガード730（旭硝子株式会社製、フッ素系撥水剤エマルジョン）5%の水分散液でパディング（絞り率35%）した後、160℃で1分間の熱処理を行う方法等によって行えばよい。

【0008】本発明では、上記繊維布帛上に第1工程としてアルミニウム、銀等の光反射性物質を5～50重量%含有するポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体の溶液を塗布し、乾燥して樹脂膜を形成する、いわゆる乾式コーティング法による製膜を行う。

【0009】ここでいう光反射性物質としては、アルミニウム、銀、金、白金等の金属微粉末またはこれらの金属微粉末をミネラルターベン、ポリウレタン樹脂等に練り込んだペースト状物、アルミニウム箔片、二酸化チタン、薄板状雲母粉末を二酸化チタンで被覆したパール顔料等の光反射性に優れた物質であればよく、これらの光

反射性物質は、単独でも、混合でも使用できる。使用量は、後述の樹脂層に対して均一に5~50重量%必要であり、5重量%未満では、光を透過させてしまい、得られる布帛の再帰反射性能が劣り、また、50重量%を超えて用いても、再帰反射性能の向上が少なく、かつ得られる樹脂層の風合が硬くなる上に脆くなるので好ましくない。

【0010】本発明で用いるポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートとポリオールを反応せしめて得られる共重合体であり、イソシアネート成分として、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートの単独またはこれらの混合物を用い、例えば、トリレン2,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート等を用い、また、ポリオール成分としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールを用い、ポリエーテルポリオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を用い、ポリエステルポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオールとアジピン酸、セバチン酸等の2塩基酸との反応生成物やカプロラクトン等の開環重合物を用いる。

【0011】本発明でいうポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体とは、上述のポリウレタン樹脂を50%以上含む合成重合体をいい、その他の合成重合体としてアクリル樹脂を含んでいてもよく、ここで用いるアクリル樹脂は主としてアクリル酸、メタクリル酸またはこれらの誘導体の重合体からなっていれば何れでもよく、一般には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステルを主成分とした重合体を用いる。

【0012】上述のポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体の溶媒としてはメチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、イソプロピルアルコール、水等を適宜用いればよいが、基布内部への樹脂溶液の浸透性、加工コスト、さらに、得られる布帛の再帰反射性能から見て、揮発性の高いメチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、イソプロピルアルコール等を主溶媒とした溶剤型の樹脂で、樹脂層が無孔タイプのもを用いる方が有利である。

【0013】本発明における第1工程の乾式コーティング加工では、乾燥樹脂膜重量が20g/m²以下、好ましくは15g/m²以下になるようにコーティングを行う。第1工程での樹脂塗布量が多いと、防水性能は優れるが、極端な透湿性能の低下を招くとともに、風合が硬くなるので好ましくない。コーティングに際しては、ナイフコーター、コンマコーター、リバーサーコーター等を用いて適宜行えばよいが、樹脂塗布量から見て、ナイフ

コーターを用いるのが最も適している。

【0014】上述の第1工程の後、本発明では、第2工程として、その樹脂層上に蓄光性微粉末を5~50重量%、屈折率1.7以上、平均球径20~100μmの真球状透明ガラスビーズを20~80重量%含有するアクリル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体からなる樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径かまたはこれより薄く形成する。本発明で“および/または”なる語句は、双方のうち的一方または両方を意味するものとする。

【0015】本発明で用いる蓄光性微粉末とは、紫外線等で刺激しその刺激を停止した後も残光が数10分~数時間にわたって肉眼で認められる効果を有する公知の微粉末のことであり、例えば、ZnS:Cu, ZnCdS:Cu, CaS:Bi, CaSrS:Bi等の硫化亜鉛系蓄光性微粉末やSrAl₂O₄, CaAl₂O₄等のアルミン酸系蓄光性微粉末、Al₂O₃, SrCl₂, BaCO₃などの酸化物、塩類を主成分とする蓄光性微粉末等が挙げられ、その使用量は、後述の樹脂層に対して5~50重量%必要であり、5重量%未満では、得られる布帛の蓄光性能に乏しく、50重量%を超えると、後述のガラスビーズに対する光の入射および反射に対して障害となり、結果として得られる布帛の再帰反射性能に悪影響を及ぼすことになる。

【0016】蓄光性微粉末の粒径は1~100μmであればよいが、5~40μm径を主体として用いる方が、後述の真球状透明ガラスビーズの中心径から見て好ましい。粒径が1μm未満では、得られる布帛の蓄光性能に乏しく、また、100μmより大きいと、得られる布帛の厚みが大きくなり、風合が硬くなるばかりか、再帰反射性能を低下させることになるので好ましくない。

【0017】本発明の真球状透明ガラスビーズは、TiO₂, SiO₂, BaO, ZnO, CaO, K₂O, PbO, Na₂O等の1種以上からなる屈折率1.7以上のガラス塊状物を、噴出球状化法、ロータリーキルン球状化法等により真球化した多数の透明ガラスビーズであればよく、この透明ガラスビーズとしては、好ましくはTiO₂, BaO, ZnOを主成分とする屈折率1.70~2.20のガラスビーズを主体として用いる。屈折率が1.7未満の場合は、ガラスビーズを含有する樹脂層の屈折率が一般的には約1.5程度なので、樹脂層の厚みにも依存するが、優れた再帰反射性能を得ることが困難となる。また、現状では、屈折率が2.20を超えるガラスビーズを得ようとすれば、失透率が高くなってしまい、製法上非常に難しい。

【0018】ガラスビーズの球径は、20~100μm、好ましくは40~80μmを主体とする方がよく、20μm未満では、得られる布帛の再帰反射性能に乏しく、また100μmを超えると、得られる布帛の厚みが大きくなり、風合が硬くなる。その使用量は、後述の樹

脂層に対し20～80重量%必要であり、20重量%未満では、得られる布帛の再帰反射性能に乏しく、80重量%を超えても、再帰反射性能の向上が少なく、かつ風合が硬くなるとともに、樹脂層が脆くなる。

【0019】ここで用いる樹脂層の合成重合体は、前述の第1工程と同様の合成重合体であればよいが、光透過性に優れたアクリル樹脂および／またはポリウレタン樹脂を80重量%以上有している方が、得られる布帛の蓄光再帰反射性能から見て好ましく、合成重合体の形態としては、後述のプリントの加工性、作業性の点から、エマルジョン型溶液が好適に用いられ、第1工程の樹脂層に対する接着力向上、得られる樹脂層の耐久性向上のために、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を併用してもよい。

【0020】本発明では、上述の樹脂層をプリント法にて形成するが、プリント方法としては、一般に公知のプリント装置を用いればよく、具体的には、フラットスクリーン捺染機、ロータリースクリーン捺染機、グラビアロールコーター等を挙げることができる。樹脂層の膜厚は、使用するガラスビーズの平均球径と同等またはそれより小さい方が望ましい。ガラスビーズの平均球径より膜厚が大きいと、ガラスビーズとその樹脂層の表面との間に蓄光性微粉末が入り込みやすくなり、再帰反射性能を阻害することになるので好ましくない。

【0021】また本発明では、撥水性能と防水性能およびそれらの耐久性を向上させるために、樹脂層に対して浸透性に優れた溶剤型フッ素系撥水剤を付与してもよい。ここで用いられる溶剤型フッ素系撥水剤とは、パーフルオロアルキル基含有アクリレート、パーフルオロアルキル基含有メタクリレートなどをトリクロロエタン、ミネラルターベン等の溶剤に溶解させた公知のものでよい。その処理も、一般に行われているパディン法、スプレー法等の公知の方法で行えばよく、例えば、アサヒガードAG-570（旭硝子株式会社製）の5%ミネラルターベン溶液をパディン（絞り率40%）し、乾燥後、160℃で1分間の熱処理を行う方法等によって行えばよい。本発明は、以上の構成よりなるものである。

【0022】

【作用】一般的なガラスビーズ型の再帰性反射材や再帰性反射布帛は、透明ガラスビーズを細密充填状に敷き詰めてあるので、樹脂層中のガラスビーズの後方に蓄光性微粉末を存在させても蓄光性能が発現せず、また、ガラスビーズの前方に存在させた場合、透明性を大きく減少させるので、再帰反射性能が大きく低下する。本発明のごとく、まず、透湿性能および防水性能を有する光反射層を形成させてから、その上層部に真球状透明ガラスビーズと蓄光性微粉末を樹脂層に混在させ、しかも透明ガラスビーズを樹脂層表面から突出した状態に配置しておくと、樹脂層の蓄光性微粉末が蓄光して発光するとともに、樹脂層から突出したガラスビーズが光をよく反射す

るので、優れた透湿防水性能と同時に優れた蓄光再帰反射性能を得ることが可能となる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、実施例における布帛の性能の測定、評価は、次の方法で行った。

（1）再帰反射性能

JIS Z-9117により反射輝度（観測角0.2°，入射角5°）を測定した。

【0024】（2）蓄光性能

20℃の室内で布帛から30cmの距離をおき、15Wの蛍光灯で10分間照射後、暗室で光って見える視認時間により、蓄光性を次の4段階で評価した。

- ◎：60分以上明らかに光って見える
- ：30～60分間明らかに光って見える
- △：5～30分間明らかに光って見える
- ×：まったく光って見えないか、また、光って見えても、5分以内でほとんど光が視認できなくなる。

（3）透湿性能

JIS L-1099（A-1法）により透湿度を測定した。

（4）防水性能

JIS L-1096（低水压法）により耐水压を測定した。

【0025】実施例1

経糸、緯糸の双方にナイロンハイマルチフィラメント70デニール／68フィラメントを用いた経糸密度120本／インチ、緯糸密度90本／インチの平織物を用意し、これに通常の方法にて精練および染色（日本化薬株式会社製、酸性染料のKayacyl Sky Blue R 1%owf）を行い、アサヒガードLS-317（旭硝子株式会社製、フッ素系エマルジョン撥水剤）5%水分散液でパディン（絞り率40%）し、乾燥後、170℃で40秒間の熱処理を行った。続いて、鏡面ロールをもつカレンダー加工機を用いて、温度170℃、圧力30kg/cm²、速度20m/分の条件でカレンダー加工を行い、コーティング用の基布を得た。

【0026】次に、上記カレンダー加工面に下記処方1の固形分22%の塗布液をナイフコーターを用いて塗布量40g/m²にて塗布した後、100℃で3分間の乾燥を行い、アルミニウム微粉末を26重量%含有する樹脂層を形成した。

処方1

ラックスキン U-2015-1 100部

（セイコー化成株式会社製、溶剤型無孔タイプポリウレタン樹脂）

レザミン X 1部

（大日精化工業株式会社製、イソシアネート系架橋剤）

Sap 4120 10部

（昭和電工株式会社製、平均粒径7μmのアルミニウム

微粉末をミネラルターベンに練り込んだ固形分72%のアルミニウムペースト)

メチルエチルケトン 10部
トルエン 10部

【0027】次に、フラットスクリーン捺染機を用いて、上記樹脂層上に5mm角単位の市松模様にて下記処方2に示す樹脂溶液をプリントし、100℃で2分間の乾燥により、膜厚が約50μmで、蓄光性微粉末を20重量%、透明ガラスビーズを49重量%含有する樹脂層を形成後、アサヒガードAG-5650（旭硝子株式会社製、溶剤型フッ素系撥水剤）5%ミネラルターベン溶液にてパディング（絞り率30%）し、乾燥後、170℃で1分間のキュアリングを行い、本発明の透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布を得た。

【0028】処方2

ニューブックス M-73NF 100部
（林化学工業株式会社製、アクリル系エマルジョン樹脂溶液）

HI-53-88S 50部

（日本電気硝子株式会社製、TiO₂、BaO、ZnOを主成分とする屈折率1.9、平均球径約60μmの真球状透明ガラスビーズ）

ケミテックピカリコ CP-04 20部

（ケミテック株式会社製、Al₂O₃、BaCO₃、SrCl₂を主成分とする粒径約10μmの蓄光性微粉末）

オキザール E コンク 2部

（林化学工業株式会社製、エポキシ系架橋剤）

水 10部

【0029】本発明との比較のため、下記比較例1～9により比較用のプリント布を製造し本発明との比較に供した。

【0030】比較例1

本実施例において用いた処方1のSap4120 10部を1.2部に変えて、アルミニウム微粉末を4重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例2

本実施例において用いた処方1のSap4120 10部を30部に変えて、アルミニウム微粉末を52重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0031】比較例3

本実施例において用いた処方2のケミテックピカリコCP-04 20部を4部に変えて、蓄光性微粉末を4.7重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例4

本実施例で用いた処方2のケミテックピカリコCP-04 20部を84部に変えて、蓄光性微粉末を51重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0032】比較例5

本実施例で用いた処方2のHI-53-88Sに代えてSiO₂、BaOを主成分とする屈折率1.6、平均球径約60μmの真球状透明ガラスビーズを用いる他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例6

本実施例において用いた処方2のHI-53-88Sとまったく同一組成で、平均球径が15μmのものを用いる他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0033】比較例7

本実施例において用いた処方2のHI-53-88Sとまったく同一組成で、平均球径が105μmのものを用いる他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例8

本実施例において用いた処方2のHI-53-88S 50部を10部に変えて、透明ガラスビーズを16重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例9

本実施例において用いた処方2のHI-53-88S 50部を220部に変えて、透明ガラスビーズを81重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0034】本発明および比較用の蓄光再帰反射性布の性能を測定、評価し、その結果を合わせて表1に示した。

【0035】

【表1】

	反射輝度 (cd/lx・m)	蓄光性能	耐水圧 (mm)	透湿度 (g/m ² ・24hrs)
本発明	14.4	◎	1680	3720
比較例1	1.2	◎	1610	3890
" 2	14.9	◎	980	3130
" 3	14.7	×	1630	3680
" 4	5.4	◎	1650	3690
" 5	0.7	◎	1660	3700
" 6	1.3	◎	1680	3740
" 7	18.3	△	1600	3580
" 8	2.8	◎	1640	3720
" 9	16.3	△	1670	3540

【0036】表1より明らかなごとく、本発明方法による透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布は、優れた透湿防水性能と蓄光性能、再帰反射性能を有していた。

【0037】

【発明の効果】本発明方法によれば、優れた透湿防水性能と優れた蓄光性能、再帰反射性能を有した透湿防水性

蓄光再帰反射性プリント布を得ることができる。また、本発明方法では、1回のコーティング加工と1回のプリント加工により製造することができるので、コスト的に非常に有利となる。本発明の透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布は、上記の優れた性能から、安全衣料、スポーツ衣料等の素材として最適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

// A41D 31/00

識別記号

502

FI

D06M 11/00

Z

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 5 0 3 7 8 |

(43) 【公開日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 2 月 2 3 日

(54) 【発明の名称】 透湿防水性蓄光再帰反射性プリント
布の製造方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

D06M 15/00

11/36

11/83

23/08

D06N 3/00

// A41D 31/00 502

【 F I 】

D06M 15/72

23/08

D06N 3/00

A41D 31/00 502 Q

D06M 11/00 G

Z

【審査請求】 未請求 |

【請求項の数】 1

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 9 - 2 0 4 1 9 7 |

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U
nexamined Patent Publication Hei 11 - 50378

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (199
9) February 23 days

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF M
OISTURE PERMEABILITY AND WATER REPELLANCY
STORED LIGHT RETROREFLECTIVE PRINTING CLOTH

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D06M 15/00

11/36

11/83

23/08

D06N 3/00

// A41D 31 /00 502

[FI]

D06M 15/72

23/08

D06N 3/00

A41D 31 /00 502 Q

D06M 11/00 G

Z

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 20
4197

(22) 【出願日】平成9年（1997）7月30日

(71) 【出願人】

【識別番号】000004503

【氏名又は名称】ユニチカ株式会社

【住所又は居所】兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 【発明者】

【氏名】亀丸 賢一

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】中川 清

【住所又は居所】京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(57) 【要約】

【課題】 優れた透湿防水性能と蓄光性能、再帰反射性能を有した透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維布帛の表面に光反射性物質を5～50重量%含有する樹脂層を乾式コーティング法にて形成後、その上に蓄光性微粉末5～50重量%と屈折率1.7以上、平均球径20～100 μ mの真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有する樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径か、またはこれより薄く形成する。

【特許請求の範囲】 |

【請求項1】 繊維布帛の表面に、アルミニウム、銀等の光反射性物質を5～50重量%含有するポリウレタン樹脂主体の合成重合体からなる樹脂層を乾式コーティング法にて形成する第1工程、該樹脂層上に蓄光性微粉末を5～50重量%、屈折率1.7以上、平均球径20～100 μ mの真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有するアクリル樹脂および／またはポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体からなる樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径かまたはこれより薄く形成する第2工程からなることを特徴とする透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法。

(22) [Application Date] 1997 (1997) July 30 days

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004503

[Name] UNITIKA LTD. (DB 69-053-7741)

[Address] Hyogo Prefecture Amagasaki City Higashihon-machi 1-Chome 50

(72) [Inventor]

[Name] Turtle circular Kenichi

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Uji City Uji Kozakura 2 No. 3 Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Nakagawa it is clear

(57) [Abstract]

[Problem] Moisture permeability and water repellancy talent and phosphorescence talent which are superior, manufacturing method of thermoisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth which possesses retroreflectivity is offered.

[Means of Solution] In surface of cloth resin layer which light-reflecting substance 5 to 50 weight % is contained with dry type coating method after forming and on that resin layer which the perfect sphere transparent glass beads of phosphorescence fine powder 5 to 50 weight % and index of refraction 1.7 or greater, even sphere diameter 20 to 100 μ m 20 to 80 weight % is contained the diameter of glass beads, or is formed thinner than this with printing method.

[Claim(s)]

[Claim 1] To surface of cloth, On 1st step, said resin layer which forms resin layer which consists of synthetic polymer of the polyurethane resin main component which aluminum, silver or other light-reflecting substance 5 to 50 weight % is contained with dry type coating method phosphorescence fine powder the resin layer which consists of synthetic polymer which designates acrylic resin and/or polyurethane resin which the perfect sphere transparent glass beads of 5 to 50 weight %, index of refraction 1.7 or greater, even sphere diameter 20 to 100 μ m 20 to 80 weight % is contained as main component with printing method diameter of glass beads

or manufacturing method of moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth which designates that it consists of 2nd step which is formed thinner than this as feature.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透湿防水性能および夜間の蓄光再帰反射性能に優れた雨衣、スポーツ衣料等に用いられる透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、夜間作業の安全性を確保するために、夜間の視認性に優れた再帰性反射材が広く使用されている。この種の再帰性反射材には、ガラスビーズ型とノンビーズ型があるが、ガラスビーズの良好な再帰反射性能を有するガラスビーズ型が主流となっている。ガラスビーズ型には、ガラスビーズが樹脂層に埋没したクロードタイプと、ガラスビーズの約半分が空气中に露出したオープンタイプとがあり、再帰性反射材に車のヘッドライト等の光が入射したときには優れた反射輝度を呈するが、暗闇等の光の存在がまったくないとき、自ら光ることはないという問題点を有している。これらの再帰性反射材の主用途としては、裏面に粘着剤層等をつけて他物に貼りつけて使用する再帰性反射シートが道路標識類に使用されている一方、裏面に繊維布帛をバックリングして使用する再帰性反射布帛が警察、工事関係者の安全服等に使用されている。

【0003】最近、安全に対する意識の高まりから、透湿防水性素材としてのウィンドブレーカー、スキーウェア等のスポーツ衣料に再帰性反射布帛を縫いつけて使用されはじめており、今後一層の需要増加が予想されているが、縫いつけでは衣料としての一体感に欠け、ファッション上好まれないのが現状であり、また、縫いつけた部分の風合が硬くなるという問題もあった。一方、蓄光性材料は、例えば、合成樹脂に混入し、成形品の形で衣料品の附属品として、また、ペイント化、インク化し、繊維布帛等にプリント加工を行うことにより、夜間時の危険防止や装飾品等として有用されており、暗闇中では大きな効果を発揮するが、周囲に光の存在があるときは効果を発揮できないという問題点を有している。

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As for this invention, it is something regarding manufacturing method of moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth which is used for moisture permeability and water repellancy talent and rainwear, sports clothing etc which is superior in stored light retroreflectivity of night time.

[0002]

[Prior Art] From until recently, in order to guarantee safety of night time job, the retroreflective member which is superior in visual recognition of night time is widely used. There is a glass beads type and a non beads type in retroreflective member of this kind, but the glass beads type which possesses satisfactory recursive reflectivity of glass beads has become mainstream. There is with a closed type which glass beads embedding does to glass beads type, in the resin layer and an open type which approximately half of glass beads exposes in air, when headlamp or other light of car incidence doing in the retroreflective member, it displays reflective luminance which is superior, but when completely being existence of darkness or other light, shining personally has had problem that is not. As main application of these retroreflective member, in back surface providing tackifier layer etc, sticking to other ones, although retroreflective sheeting which you use is used for the road sign backing doing cloth in back surface, recursive reflected cloth which you use is used for police and safety clothes etc of the construction personnel.

[0003] Recently, For safely from increasing of consciousness, being accustomed to sewing recursive reflected cloth in windbreaker, ski wear or other sports clothing, as the moisture permeability and water repellancy material we have started to be used, in future more demand increase is expected, but with to be accustomed to sewing, it is lacking in one bodily sensation as clothing, fact that on fashion it is not liked in present state, in addition, there was also a problem that texture of the portion which it is accustomed to sewing becomes hard. On one hand, As for phosphorescence material, It mixes to for example, synthetic resin, In form of molded article as accessory of clothing goods, in addition, paint conversion and making ink it does, usefulness it is done by doing printing processing in cloth etc, as hazard prevention and decoration etc at time of night

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の現状に鑑みて行われたもので、優れた蓄光再帰反射性能と優れた透湿防水性能を有する透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布を製造することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するもので、次の構成よりなるものである。すなわち本発明は「繊維布帛の表面に、アルミニウム、銀等の光反射性物質を5～50重量%含有するポリウレタン樹脂主体の合成重合体からなる樹脂層を乾式コーティング法で形成する第1工程、該樹脂層上に蓄光性微粉末を5～50重量%、屈折率1.7以上、平均球径20～100 μ mの真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有するアクリル樹脂および／またはポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体からなる樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径かまたはこれより薄く形成する第2工程からなることを特徴とする透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布の製造方法」を要旨とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる繊維布帛としては、ナイロン6やナイロン66で代表されるポリアミド系合成繊維、ポリエチレンテレフタレートで代表されるポリエステル系合成繊維、ポリアクリロニトリル系合成繊維、ポリビニルアルコール系合成繊維、トリアセテート等の半合成繊維またはナイロン6／木綿、ポリエチレンテレフタレート／木綿等の混合繊維からなる織物、編物、不織布等を挙げることができる。

【0007】本発明では、上記の繊維布帛に必要な応じて撥水剤処理を施したものをを用いてもよい。これは樹脂溶液の布帛内部への浸透を防ぐための一手段である。この場合の撥水剤としては、パラフィン系撥水剤やポリシロキサン系撥水剤、フッ素系撥水剤等の公知のものでよく、その処理も、一般に行われているパディング法、スプレー法等の公知の方法で行えばよい。特に良好な撥水

time, in darkness shows big effect, but when being existence of light in periphery, it has possessed problem that cannot show effect.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention, considering to above-mentioned present state, being something which was done, stored light retroreflectivity which is superior and is something which designates that moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth which possesses moisture permeability and water repellancy talent which is superior is produced as objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems] This invention being something which achieves above-mentioned objective, is something which consists of following constitution. Namely this invention is something which designates "To surface of cloth, On 1st step, said resin layer which forms resin layer which consists of synthetic polymer of the polyurethane resin main component which aluminum, silver or other light-reflecting substance 5 to 50 weight % is contained with dry type coating method phosphorescence fine powder the resin layer which consists of synthetic polymer which designates acrylic resin and/or polyurethane resin which the perfect sphere transparent glass beads of 5 to 50 weight %, index of refraction 1.7 or greater, even sphere diameter 20 to 100 μ m 20 to 80 weight % is contained as main component with printing method diameter of glass beads or designates that it consists of 2nd step which is formed thinner than this as feature manufacturing method of the moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth which" as gist.

[0006]

[Embodiment of Invention] You explain in detail below, concerning this invention. weave, knit article, nonwoven fabric etc which consists of polyester synthetic fiber, polyacrylonitrile type synthetic fiber, polyvinyl alcohol type synthetic fiber, triacetate or other semisynthetic fiber or nylon 6 / cotton, polyethylene terephthalate / cotton or other mixed fiber which is represented with polyamide synthetic fiber, polyethylene terephthalate which is represented with nylon 6 or nylon 66 as the cloth which is used with this invention, can be listed.

[0007] With this invention, making use of those which administer according to need water repellent treatment to above-mentioned cloth it is good. This is one means in order to prevent permeation to cloth inside of the resin solution. As water repellent in this case, it is possible to be things such as the paraffin type water repellent and polysiloxane-based water repellent, fluorine type water repellent or other public

性を必要とする場合にはフッ素系撥水剤を使用し、例えば、アサヒガード730（旭硝子株式会社製、フッ素系撥水剤エマルジョン）5%の水分散液でパディング（絞り率35%）した後、160℃で1分間の熱処理を行う方法等によって行えばよい。

【0008】本発明では、上記繊維布帛上に第1工程としてアルミニウム、銀等の光反射性物質を5～50重量%含有するポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体の溶液を塗布し、乾燥して樹脂膜を形成する、いわゆる乾式コーティング法による製膜を行う。

【0009】ここでいう光反射性物質としては、アルミニウム、銀、金、白金等の金属微粉末またはこれらの金属微粉末をミネラルターベン、ポリウレタン樹脂等に練り込んだペースト状物、アルミニウム箔片、二酸化チタン、薄板状雲母粉末を二酸化チタンで被覆したパール顔料等の光反射性に優れた物質であればよく、これらの光反射性物質は、単独でも、混合でも使用できる。使用量は、後述の樹脂層に対して均一に5～50重量%必要であり、5重量%未満では、光を透過させてしまい、得られる布帛の再帰反射性能が劣り、また、50重量%を超えて用いても、再帰反射性能の向上が少なく、かつ得られる樹脂層の風合が硬くなる上に脆くなるので好ましくない。

【0010】本発明で用いるポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートとポリオールを反応せしめて得られる合成重合体であり、イソシアネート成分として、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートの単独またはこれらの混合物を用い、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート等を用い、また、ポリオール成分としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールを用い、ポリエーテルポリオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を用い、ポリエステルポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオールとアジピン酸、セバチン酸等の2塩基酸との反応生成物やカプロラクトン等の開環重合物を用いる。

【0011】本発明でいうポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体とは、上述のポリウレタン樹脂を50%以上含む合成重合体をいい、その他の合成重合体としてアクリル樹脂を含んでいてもよく、ここで用いるアクリル

knowledge, also treatment, with padding method, spray method or other known method which is done generally it should have done. Especially when satisfactory water repellency is needed, you use fluorine type water repellent and you should have done padding (constriction 35 %) after doing, with method etc which does heat treatment of 1 minute with 160 °C with aqueous dispersion of the for example, Asahi Guard 730 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make and fluorine type water repellent emulsion) 5 %.

[0008] With this invention, it applies solution of synthetic polymer which designates the polyurethane resin which aluminum, silver or other light-reflecting substance 5 to 50 weight % is contained as main component on the above-mentioned cloth as 1st step, dries and forms resin film, it does the film manufacture due to so-called dry type coating method.

[0009] If aluminum, silver, gold, platinum or other metal powder or it should have been a substance which is superior in the pearl pigment or other reflectivity which covered paste, aluminum foil flake, titanium dioxide, platelet mica powder which kneaded these metal powder in mineral turpentine, polyurethane resin etc with titanium dioxide as light-reflecting substance referred to here, these light-reflecting substance, with the alone and with mixture can use. amount used to be 5 to 50 wt% necessary in uniform vis-a-vis later mentioned resin layer, under 5 wt%, to transmit light, there recursive reflectivity of cloth which is acquired being inferior, in addition, exceeding 50 wt%, using, improvement of recursive reflectivity to be little, in addition to fact that texture of resin layer which at sametime is acquired becomes hard because it becomes brittle, it is not desirable.

[0010] Polyurethane resin which is used with this invention, polyisocyanate and polyol reacting, is copolymer which is acquired, as isocyanate component, alone of the aromatic diisocyanate, aliphatic diisocyanate, cycloaliphatic diisocyanate or making use of these blend, making use of for example, tolylene 2,4-diisocyanate, 4,4'-di phenyl methane diisocyanate, 1,6 - hexane diisocyanate, 1,4 - cyclohexane diisocyanate etc, in addition, making use of polyetherpolyol, polyester polyol as polyol component, as for polyetherpolyol, as for polyester polyol, reaction product and caprolactone or other ring opening polymerization product of ethyleneglycol, propylene glycol or other diol and adipic acid, sebacic acid or other dibasic acid are used making use of polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol etc.

[0011] Synthetic polymer which designates polyurethane resin as it is called in this invention as the main component calls synthetic polymer which above-mentioned polyurethane resin 50 % or higher is included, it is possible to include acrylic resin as

樹脂は主としてアクリル酸、メタクリル酸またはこれらの誘導体の重合体からなっていれば何れでもよく、一般には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステルを主成分とした重合体を用いる。

【0012】上述のポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体の溶媒としてはメチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、イソプロピルアルコール、水等を適宜用いればよいが、基布内部への樹脂溶液の浸透性、加工コスト、さらに、得られる布帛の再帰反射性能から見て、揮発性の高いメチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、イソプロピルアルコール等を主溶媒とした溶剤型の樹脂で、樹脂層が無孔タイプのもを用いる方が有利である。

【0013】本発明における第1工程の乾式コーティング加工では、乾燥樹脂膜重量が 20 g/m^2 以下、好ましくは 15 g/m^2 以下になるようにコーティングを行う。第1工程での樹脂塗布量が多いと、防水性能は優れるが、極端な透湿性能の低下を招くとともに、風合が硬くなるので好ましくない。コーティングに際しては、ナイフコーター、コンマコーター、リバースコーター等を用いて適宜行えばよいが、樹脂塗布量から見て、ナイフコーターを用いるのが最も適している。

【0014】上述の第1工程の後、本発明では、第2工程として、その樹脂層上に蓄光性微粉末を5～50重量%、屈折率1.7以上、平均球径 $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の真球状透明ガラスビーズを20～80重量%含有するアクリル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を主体とする合成重合体からなる樹脂層をプリント法にてガラスビーズの直径かまたはこれより薄く形成する。本発明で“および/または”なる語句は、双方のうち的一方または両方を意味するものとする。

【0015】本発明で用いる蓄光性微粉末とは、紫外線等で刺激しその刺激を停止した後も残光が数10分～数時間にわたって肉眼で認められる効果を有する公知の微粉末のことであり、例えば、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{ZnCdS}:\text{Cu}$ 、 $\text{CaS}:\text{Bi}$ 、 $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ 等の硫化亜鉛系蓄光性微粉末や SrAl_2O_4 、 CaAl_2O_4 等のアルミニウム酸系蓄光性微粉末、 Al_2O_3 、 SrCl_2 、 BaCO_3 などの酸化物、塩類を主成分とする蓄光性微粉末等が挙げられ、その使用量は、後述の樹脂層に対して5～50重量%必要であり、5重量%未満では、得られる布帛の蓄光性能に乏しく、50重量%を超えると、

other synthetic polymer, if the acrylic resin which is used here acrylic acid, methacrylic acid or has consisted of polymer of these derivative mainly, whichever it is good, generally, polymer which designates methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate or other acrylic acid ester, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate or other methacrylic acid ester as main component it uses.

[0012] Methyl ethyl ketone, ethyl acetate, toluene, N,N-dimethylformamide, dioxane, isopropyl alcohol, water etc as needed should have been used as solvent of the synthetic polymer which designates above-mentioned polyurethane resin as main component, but with resin of solvent type which designates methyl ethyl ketone, ethyl acetate, toluene, isopropyl alcohol etc where the volatility is high permeability, fabrication cost, of resin solution to backing inside furthermore, the considered as recursive reflectivity of cloth which is acquired, as the main solvent, one to which resin layer uses those of holeless type is profitable.

[0013] With dry type coating processing of 1st step in this invention, in order for the dry resin film weight to become 20 g/m^2 or less, preferably 15 g/m^2 or less, coating is done. When resin application quantity with 1st step is many, water repellancy is superior, but as decrease of extreme moisture permeability talent is caused, because texture becomes hard, it is not desirable. In case of coating, as needed it should have done making use of the knife coater, comma coater, reverse coater etc, but using knife coater considered as resin application quantity, is suitable most.

[0014] After above-mentioned 1st step, with this invention, on a resin layer the phosphorescence fine powder resin layer which consists of synthetic polymer which designates acrylic resin and/or polyurethane resin which perfect sphere transparent glass beads of 5 to 50 weight %, index of refraction 1.7 or greater, even sphere diameter 20 to $100\text{ }\mu\text{m}$ 20 to 80 weight % is contained as the main component diameter of glass beads or is formed thinner than this with the printing method as 2nd step. phrase which "and/or" becomes mean one or both among both parties with this invention.

[0015] Is used with this invention phosphorescence fine powder which, After it stimulates with ultraviolet light and etc stopping stimulus the afterglow being fine powder of public knowledge which possesses effect which is recognized with naked eye over several 10 amount to several hours to be, for example, $\text{ZnS}:\text{Cu}$, $\text{ZnCdS}:\text{Cu}$, $\text{CaS}:\text{Bi}$, $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ or other zinc sulfide type phosphorescence fine powder and phosphorescence fine powder etc which designates SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 or other aluminic acid phosphorescence fine powder, Al_2O_3 , SrCl_2 , BaCO_3 or other oxide, salts as the main component to be listed, When amount used is 5 to 50 wt% necessary vis-a-vis later

後述のガラスビーズに対する光の入射および反射に対して障害となり、結果として得られる布帛の再帰反射性能に悪影響を及ぼすことになる。|

【0016】蓄光性微粉末の粒径は1~100 μm であればよいが、5~40 μm 径を主体として用いる方が、後述の真球状透明ガラスビーズの中心径から見て好ましい。粒径が1 μm 未満では、得られる布帛の蓄光性能に乏しく、また、100 μm より大きいと、得られる布帛の厚みが大きくなり、風合が硬くなるばかりか、再帰反射性能を低下させることになるので好ましくない。

【0017】本発明の真球状透明ガラスビーズは、 TiO_2 、 SiO_2 、 BaO 、 ZnO 、 CaO 、 K_2O 、 PbO 、 Na_2O 等の1種以上からなる屈折率1.7以上のガラス塊状物を、噴出球状化法、ロータリーキルン球状化法等により真球化した多数の透明ガラスビーズであればよく、この透明ガラスビーズとしては、好ましくは TiO_2 、 BaO 、 ZnO を主成分とする屈折率1.70~2.20のガラスビーズを主体として用いる。屈折率が1.7未満の場合は、ガラスビーズを含有する樹脂層の屈折率が一般的には約1.5程度なので、樹脂層の厚みにも依存するが、優れた再帰反射性能を得ることが困難となる。また、現状では、屈折率が2.20を超えるガラスビーズを得ようとすれば、失透率が高くなってしまい、製法上非常に難しい。

【0018】ガラスビーズの球径は、20~100 μm 、好ましくは40~80 μm を主体とする方がよく、20 μm 未満では、得られる布帛の再帰反射性能に乏しく、また100 μm を超えると、得られる布帛の厚みが大きくなり、風合が硬くなる。その使用量は、後述の樹脂層に対し20~80重量%必要であり、20重量%未満では、得られる布帛の再帰反射性能に乏しく、80重量%を超えても、再帰反射性能の向上が少なく、かつ風合が硬くなるとともに、樹脂層が脆くなる。|

【0019】ここで用いる樹脂層の合成重合体は、前述の第1工程と同様の合成重合体であればよいが、光透過性に優れたアクリル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を80重量%以上有している方が、得られる布帛の蓄

mentioned resin layer, under 5 wt%, it is lacking in phosphorescence talent of the cloth which is acquired, exceeds 50 wt%, it becomes damage vis-a-vis incidence and reflection of light, for later mentioned glass beads it means to cause adverse effect to recursive reflectivity of cloth which is acquired as result.

[0016] If particle diameter of phosphorescence fine powder a 1 to 100 μm it should have been, but method which uses 5 to 40 μm diameter as main component, is more desirable considered as the center diameter of later mentioned perfect sphere transparent glass beads. particle diameter under 1 μm , to be lacking in phosphorescence talent of cloth which is acquired, in addition, when it is larger than the 100 μm , thickness of cloth which is acquired to become large, because texture not only becoming hard, recursive reflectivity it means to decrease, it is not desirable.

[0017] It uses glass beads of index of refraction 1.70 to 2.20 perfect sphere transparent glass beads of this invention glass cluster of the index of refraction 1.7 or greater which consists of TiO_2 , SiO_2 , BaO , ZnO , CaO , K_2O , PbO , Na_2O or other one kind or more, with jet making spherical method and rotary kiln making spherical method etc if to perfect sphere a multiple transparent glass beads which is converted it should have been, designates preferably TiO_2 , BaO , ZnO as main component as this transparent glass beads, as main component. When index of refraction is under 1.7, because index of refraction of resin layer which contains glass beads generally is approximately 1.5 extent, it depends on also thickness of resin layer, but it becomes difficult to obtain the recursive reflectivity which is superior. In addition, if with present state, it tries to obtain glass beads where the index of refraction exceeds 2.20, devitrification ratio becomes high, on production method is very difficult.

[0018] As for sphere diameter of glass beads, method which designates 20 to 100 μm , preferably 40 to 80 μm as main component becomes good, under 20 μm , lacking in the retroreflectivity of cloth which is acquired, in addition when it exceeds the 100 μm , thickness of cloth which is acquired large, the texture becomes hard. As amount used is 20 to 80 wt% necessary vis-a-vis later mentioned resin layer, under 20 wt%, it becomes lacking in retroreflectivity of the cloth which is acquired, exceeding 80 wt%, improvement of the retroreflectivity little, at same time texture hard, resin layer becomes brittle.

[0019] Is used here as for synthetic polymer of resin layer which, If it should have been a synthetic polymer which is similar to aforementioned 1st step but, 80 weight % or more it has possessed acrylic resin and/or polyurethane resin which is

光再帰反射性能から見て好ましく、合成重合体の形態としては、後述のプリントの加工性、作業性の点から、エマルジョン型溶液が好適に用いられ、第1工程の樹脂層に対する接着力向上、得られる樹脂層の耐久性向上のために、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を併用してもよい。

【0020】本発明では、上述の樹脂層をプリント法にて形成するが、プリント方法としては、一般に公知のプリント装置を用いればよく、具体的には、フラットスクリーン捺染機、ロータリースクリーン捺染機、グラビアロールコーター等を挙げることができる。樹脂層の膜厚は、使用するガラスビーズの平均球径と同等またはそれより小さい方が望ましい。ガラスビーズの平均球径より膜厚が大きいと、ガラスビーズとその樹脂層の表面との間に蓄光性微粉末が入り込みやすくなり、再帰反射性能を阻害することになるので好ましくない。

【0021】また本発明では、撥水性能と防水性能およびそれらの耐久性を向上させるために、樹脂層に対して浸透性に優れた溶剤型フッ素系撥水剤を付与してもよい。ここで用いられる溶剤型フッ素系撥水剤とは、パーフルオロアルキル基含有アクリレート、パーフルオロアルキル基含有メタクリレートなどをトリクロロエタン、ミネラルターペン等の溶剤に溶解させた公知のものでよい。その処理も、一般に行われているパディング法、スプレー法等の公知の方法で行えばよく、例えば、アサヒガードAG-570（旭硝子株式会社製）の5%ミネラルターペン溶液をパディング（絞り率40%）し、乾燥後、160℃で1分間の熱処理を行う方法等によって行えばよい。本発明は、以上の構成よりなるものである。

【0022】

【作用】一般的なガラスビーズ型の再帰性反射材や再帰性反射布帛は、透明ガラスビーズを細密充填状に敷き詰めてあるので、樹脂層中のガラスビーズの後方に蓄光性微粉末を存在させても蓄光性能が発現せず、また、ガラスビーズの前方に存在させた場合、透明性を大きく減少させるので、再帰反射性能が大きく低下する。本発明のごとく、まず、透湿性能および防水性能を有する光反射層を形成させてから、その上層部に真球状透明ガラスビーズと蓄光性微粉末を樹脂層に混在させ、しかも透明ガラスビーズを樹脂層表面から突出した状態に配置しておくと、樹脂層の蓄光性微粉末が蓄光して発光するとともに、樹脂層から突出したガラスビーズが光をよく反射するので、優れた透湿防水性能と同時に優れた蓄光再帰反

superior in optical transparency the one which, It is desirable considered as stored light recursive reflectivity of cloth which is acquired from point of fabricability, workability of later mentioned printing, it can use for ideal emulsion type solution as form of synthetic polymer, adhesion strength improvement and for resin layer of 1st step it is possible to jointly use isocyanate type crosslinking agent, epoxy crosslinking agent etc for durability improvement of resin layer which is acquired.

[0020] With this invention, above-mentioned resin layer is formed with printing method if the printer of public knowledge should have been used generally, but as the printing method, concretely, flat screen printer, rotary screen printer, gravure roll coater etc can list. As for film thickness of resin layer, equality to even sphere diameter of glass beads which is used or one which is smaller than that is more desirable. When film thickness is larger than even sphere diameter of glass beads, phosphorescence fine powder to become easy to enter with glass beads and surface of resin layer, because it means to obstruct recursive reflectivity it is not desirable.

[0021] In addition with this invention, water repelling ability and water repellancy and those durability in order to improve, it is possible to grant solvent type fluorine type water repellent which is superior in permeability vis-a-vis resin layer. solvent type fluorine type water repellent which is used here may be something of public knowledge which melts the perfluoroalkyl group-containing acrylate, perfluoroalkyl group-containing methacrylate etc in trichloroethane, mineral turpentine or other solvent. If also treatment, it should have done, padding (constriction 40%) it does the 5% mineral turpentine solution of for example, Asahi Guard AG-570 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make) with padding method, spray method or other known method which is done generally, after drying, it should have done with method etc which does heat treatment of the 1 minute with 160 °C. this invention is something which consists of constitution above.

[0022]

[Work or Operations of the Invention] Because as for retroreflective member and recursive reflected cloth of general glass beads type, the transparent glass beads is laid in small dense fill condition, existing, phosphorescence talent not to reveal phosphorescence fine powder in rearward direction of glass beads in resin layer, in addition, when it exists in forward direction of glass beads, because it decreases transparency largely, recursive reflectivity decreases largely. It is a this invention as though, First, Forming moisture permeability talent and light reflecting layer which possesses water repellancy after, As existing together in resin layer, furthermore when from resin layer surface it arranges transparent glass beads in state which protruding it does, phosphorescence fine powder

射性能を得ることが可能となる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、実施例における布帛の性能の測定、評価は、次の方法で行った。

(1) 再帰反射性能

JIS Z-9117により反射輝度（観測角 0.2° 、入射角 5° ）を測定した。

【0024】 (2) 蓄光性能

20℃の室内で布帛から30cmの距離をおき、15Wの蛍光灯で10分間照射後、暗室で光って見える視認時間により、蓄光性を次の4段階で評価した。

◎ : 60分以上明らかに光って見える

○ : 30～60分間明らかに光って見える

△ : 5～30分間明らかに光って見える

× : まったく光って見えないか、また、光って見えても、5分以内でほとんど光が視認できなくなる。

(3) 透湿性能

JIS L-1099 (A-1法)により透湿度を測定した。

(4) 防水性能

JIS L-1096 (低水圧法)により耐水圧を測定した。

【0025】 実施例1

経糸、緯糸の双方にナイロンハイマルチフィラメント70デニール/68フィラメントを用いた経糸密度120本/インチ、緯糸密度90本/インチの平織物を用意し、これに通常の方法にて精練および染色（日本化薬株式会社製、酸性染料のKayacyl Sky Blue R 1%owf）を行い、アサヒガードLS-317（旭硝子株式会社製、

of the resin layer doing, stored light light emission it does perfect sphere transparent glass beads and phosphorescence fine powder in top layer, because glass beads which protruding it does reflects light well from resin layer, it becomes possible to obtain stored light recursive reflectivity which is superior simultaneously with moisture permeability and water repellancy talent which is superior.

[0023]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained concretely with Working Example, but it measured performance of cloth in Working Example and it appraised, with following method.

(1) Retroreflectivity

Reflective luminance (observation angle 0.2° , incidence angle 5°) was measured due to JIS Z-9117.

[0024] (2) Phosphorescence talent

With interior of 20 °C from cloth every distance of the 30 cm, with fluorescent lamp of 15W after 10 min irradiating, shining with dark room, you appraised phosphorescence with following 4-stage with the visible time which is visible.

.dbl circ. : Above 60 min shining clearly, it is visible

.circ.: 30 to 60 min shining clearly, it is visible

△: 5 to 30 min shining clearly, it is visible

X : Completely, shining, not being visible, or in addition, shining being visible, most lights become impossible visible within 5 min.

(3) Water vapor permeability talent

Moisture permeability was measured due to JIS L-1099(A-1 method).

(4) Water repellancy

Water pressure resistance was measured due to JIS L-1096 (Low water pressure method).

[0025] Working Example 1

You prepared plain weave of warp density 120 /inch, filling yarn density 90 /inch which uses nylon 68 filament 70 denier /68 filament for both parties of warp, filling yarn, in this did scouring and dyeing (Kayacyl Sky Blue R 1%owf of Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make and acidic dye) with the conventional method, padding (constriction 40

フッ素系エマルジョン撥水剤) 5%水分分散液でパディング(絞り率40%)し、乾燥後、170℃で40秒間の熱処理を行った。続いて、鏡面ロールをもつカレンダー加工機を用いて、温度170℃、圧力30kg/cm²、速度20m/分の条件でカレンダー加工を行い、コーティング用の基布を得た。

【0026】次に、上記カレンダー加工面に下記処方1の固形分22%の塗布液をナイフコーターを用いて塗布量40g/m²にて塗布した後、100℃で3分間の乾燥を行い、アルミニウム微粉末を26重量%含有する樹脂層を形成した。

処方1

ラックスキン U-2015-1 100部

(セイコー化成株式会社製、溶剤型無孔タイプポリウレタン樹脂)

レザミン X 1部

(大日精化工業株式会社製、イソシアネート系架橋剤)

Sap 4120 10部

(昭和電工株式会社製、平均粒径7μmのアルミニウム微粉末をミネラルターペンに練り込んだ固形分72%のアルミニウムペースト)

メチルエチルケトン 10部

トルエン 10部

【0027】次に、フラットスクリーン捺染機を用いて、上記樹脂層上に5mm角単位の市松模様にて下記処方2に示す樹脂溶液をプリントし、100℃で2分間の乾燥により、膜厚が約50μmで、蓄光性微粉末を20重量%、透明ガラスビーズを49重量%含有する樹脂層を形成後、アサヒガードAG-5650(旭硝子株式会社製、溶剤型フッ素系撥水剤)5%ミネラルターペン溶液にてパディング(絞り率30%)し、乾燥後、170℃で1分間のキュアリングを行い、本発明の透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布を得た。|

【0028】処方2|

%) did with Asahi Guard LS-317 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make and fluorine type emulsion water repellent) 5% aqueous dispersion, after drying, did the heat treatment of 40 second with 170 °C. Consequently, calendering was done with condition of temperature 170 °C, pressure 30 kg/cm², rate 20 m/min making use of calendering machine which has mirror surface roll, backing for coating was acquired.

[0026] Next, after applying coating solution of solid component 22 % of below-mentioned formulation 1 to above-mentioned calendering process aspect with coating amount 40 g/m² making use of the knife coater, it dried 3 min with 100 °C, it formed resin layer which aluminum fine powder 26 weight % is contained.

Formulation 1

Rack skin U-2015-1 100 parts

(Seiko transformation KK make, solvent type holeless type polyurethane resin)

レ the ミン X 1 part

(Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co. Ltd. (DB 69-053-6008) make and isocyanate type crosslinking agent)

Sap 4120 10 part

(Kneaded aluminum fine powder of Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) make and average particle diameter 7 μm in mineral turpentine the aluminum paste of solid component 72 % which)

Methylethylketone 10 part

Toluene 10 part

[0027] Next, resin solution which on above-mentioned resin layer with checked design of the 5 mm square unit is shown in below-mentioned formulation 2 making use of the flat screen printer, was printed, film thickness was approximately 50 μm with 100 °C with drying 2 min, phosphorescence fine powder resin layer which 20 wt%, transparent glass beads 49 wt% is contained after forming, padding (constriction 30 %) was done with Asahi Guard AG-5650 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make and solvent type fluorine type water repellent) 5 % mineral turpentine solution, after drying, curing of 1 minute was done with 170 °C, the moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth of this invention was acquired.

[0028] Formulation 2

ニューブレックス M-73NF 100部

(林化学工業株式会社製、アクリル系エマルジョン樹脂溶液)

HI-53-88S 50部

(日本電気硝子株式会社製、 TiO_2 , BaO , ZnO を主成分とする屈折率1.9, 平均球径約 $60\mu m$ の真球状透明ガラスビーズ)

ケミテックピカリコ CP-04 20部

(ケミテック株式会社製、 Al_2O_3 , $BaCO_3$, $SrCl_2$ を主成分とする粒径約 $10\mu m$ の蓄光性微粉末)

オキザール E コンク 2部

(林化学工業株式会社製、エポキシ系架橋剤)

水 10部

【0029】本発明との比較のため、下記比較例1~9により比較用のプリント布を製造し本発明との比較に供した。

【0030】比較例1

本実施例において用いた処方1のSap4120 10部を1.2部に変えて、アルミニウム微粉末を4重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例2

本実施例において用いた処方1のSap4120 10部を30部に変えて、アルミニウム微粉末を52重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0031】比較例3

本実施例において用いた処方2のケミテックピカリコCP-04 20部を4部に変えて、蓄光性微粉末を4.7重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

New preつくす M-73NF 100 parts

(Hayashi chemical industry KK make and acrylic emulsion resin solution)

HI-53-88S 50 part

(Designates Nippon Electric Glass Co. Ltd. (DB 69-057-1831) make and TiO_2 , BaO , ZnO as main component perfect sphere transparent glass beads of the index of refraction 1.9, even sphere diameter approximately $60\mu m$ which)

Chemitech Pikariko CP-04 20 part

(Designates Chemitech KK make and Al_2O_3 , $BaCO_3$, $SrCl_2$ as main component phosphorescence fine powder of the particle diameter approximately $10\mu m$ which)

Oxa-jp11 E conc 2 part

(Hayashi chemical industry KK make and epoxy crosslinking agent)

Water 10 part

[0029] For comparing with this invention, it produced printing cloth for comparison with below-mentioned Comparative Example 1 to 9 and offered to the comparison with this invention.

[0030] Comparative Example 1

Changing Sap4120 10 part of formulation 1 which is used in this working example into the 1.2 part, besides resin layer which aluminum fine powder 4 wt% is contained is formed, it acquired printing cloth for comparison with the completely same method as this working example.

Comparative Example 2

Changing Sap4120 10 part of formulation 1 which is used in this working example into the 30 part, besides resin layer which aluminum fine powder 52 wt% is contained is formed, it acquired printing cloth for comparison with the completely same method as this working example.

[0031] Comparative Example 3

Changing Chemitech Pikariko CP-04 20 part of formulation 2 which is used in this working example into the 4 part, besides resin layer which phosphorescence fine powder 4.7 wt% is contained is formed, it acquired printing cloth for comparison with the completely same method as this working example.

比較例 4

本実施例で用いた処方 2 のケミテックピカリコ CP-04 20 部を 84 部に変えて、蓄光性微粉末を 51 重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0032】比較例 5

本実施例で用いた処方 2 の HI-53-88S に代えて SiO₂, BaO を主成分とする屈折率 1.6、平均球径約 60 μm の真球状透明ガラスビーズを用いる他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例 6

本実施例において用いた処方 2 の HI-53-88S とまったく同一組成で、平均球径が 15 μm のものを用いる他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0033】比較例 7

本実施例において用いた処方 2 の HI-53-88S とまったく同一組成で、平均球径が 105 μm のものを用いる他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例 8

本実施例において用いた処方 2 の HI-53-88S 50 部を 10 部に変えて、透明ガラスビーズを 16 重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

比較例 9

本実施例において用いた処方 2 の HI-53-88S 50 部を 220 部に変えて、透明ガラスビーズを 81 重量%含有する樹脂層を形成する他は、本実施例とまったく同一の方法により比較用のプリント布を得た。

【0034】本発明および比較用の蓄光再帰反射性布の性能を測定、評価し、その結果を合わせて表 1 に示した。

Comparative Example 4

Changing Chemitech Pikariko CP-04 20 part of formulation 2 which is used with this working example into the 84 part, besides resin layer which phosphorescence fine powder 51 wt% is contained is formed, it acquired printing cloth for comparison with the completely same method as this working example.

[0032] Comparative Example 5

Replacing to HI-53-88S of formulation 2 which is used with this working example, besides it uses perfect sphere transparent glass beads of index of refraction 1.6, even sphere diameter approximately 60 μm which designates SiO₂, BaO as main component, it acquired printing cloth for comparison with completely same method as this working example.

Comparative Example 6

HI-53-88S of formulation 2 which is used in this working example and completely with the same composition, besides even sphere diameter uses those of 15 μm, the printing cloth for comparison was acquired with completely same method as this working example.

[0033] Comparative Example 7

HI-53-88S of formulation 2 which is used in this working example and completely with the same composition, besides even sphere diameter uses those of 105 μm, the printing cloth for comparison was acquired with completely same method as this working example.

Comparative Example 8

Changing HI-53-88S 50 part of formulation 2 which is used in this working example into the 10 part, besides resin layer which transparent glass beads 16 wt% is contained is formed, it acquired printing cloth for comparison with the completely same method as this working example.

Comparative Example 9

Changing HI-53-88S 50 part of formulation 2 which is used in this working example into the 220 part, besides resin layer which transparent glass beads 81 wt% is contained is formed, it acquired printing cloth for comparison with the completely same method as this working example.

[0034] It measured, appraised performance of stored light retro reflective cloth for this invention and comparison, showed result together in Table 1.

【0035】

[0035]

【表1】

[Table 1]

	反射輝度 (cd/lx・m)	蓄光性能	耐水圧 (mm)	透湿度 (g/m ² ・24hrs)
本発明	14.4	◎	1680	3720
比較例1	1.2	◎	1610	3890
" 2	14.9	◎	980	3130
" 3	14.7	×	1630	3680
" 4	5.4	◎	1650	3690
" 5	0.7	◎	1660	3700
" 6	1.3	◎	1680	3740
" 7	18.3	△	1600	3580
" 8	2.8	◎	1640	3720
" 9	16.3	△	1670	3540

【0036】表1より明らかなごとく、本発明方法による透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布は、優れた透湿防水性能と蓄光性能、再帰反射性能を有していた。

[0036] As though it is clearer than Table 1, moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth by the this invention method, moisture permeability and water repellancy talent and phosphorescence talent which are superior, had had retroreflectivity.

【0037】

[0037]

【発明の効果】本発明方法によれば、優れた透湿防水性能と優れた蓄光性能、再帰反射性能を有した透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布を得ることができる。また、本発明方法では、1回のコーティング加工と1回のプリント加工により製造することができるので、コスト的に非常に有利となる。本発明の透湿防水性蓄光再帰反射性プリント布は、上記の優れた性能から、安全衣料、スポーツ衣料等の素材として最適である。

[Effects of the Invention] According to this invention method, moisture permeability and water repellancy talent which is superior phosphorescence talent which is superior, moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth which possesses the retroreflectivity can be acquired. In addition, because it can produce with this invention method, with coating processing of one time and printing processing of one time, it becomes very profitable in cost. moisture permeability and water repellancy stored light retroreflective printing cloth of this invention is optimum from performance where description above is superior, as safe clothing, sports clothing or other material.